

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-118591

(P2001-118591A)

(43)公開日 平成13年4月27日(2001.4.27)

(51)Int.Cl.⁷
H 01 M 8/02
C 25 B 13/08
H 01 M 8/10

識別記号
3 0 1

F I
H 01 M 8/02
C 25 B 13/08
H 01 M 8/10

テマコード(参考)
P 5 H 0 2 6
3 0 1

(21)出願番号 特願平11-296191

(22)出願日 平成11年10月19日(1999.10.19)

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全9頁)

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72)発明者 森本 友

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 谷口 拓未

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 100095669

弁理士 上野 登

最終頁に続く

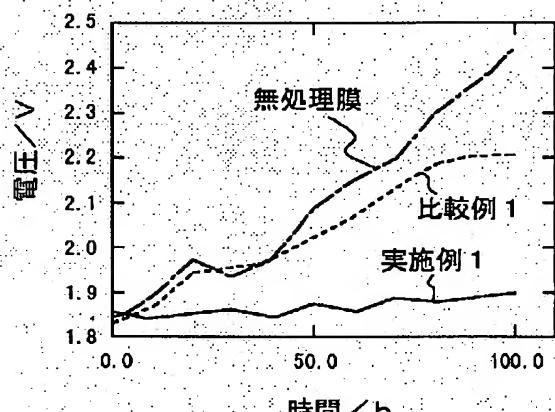
(54)【発明の名称】 高耐久性固体高分子電解質

(57)【要約】

【課題】 高分子電解質型燃料電池や水電解装置などの電解質膜等を対象とし、電池反応によって発生する過酸化物に対する耐酸化性に優れた高耐久性固体高分子電解質を経済的に提供すること。

【解決手段】 燃料電池や水電解などに用いられる固体高分子電解質であって、電解質材料中に電池反応により発生する過酸化水素(H₂O₂)のような過酸化物を接触分解する、例えば酸化マンガン、酸化ルテニウム、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化クロム、酸化イリジウム、酸化鉛などの遷移金属酸化物を分散配合するか、過酸化物のラジカル化を阻止するスズ化合物のような過酸化物安定剤を分散配合するか、あるいは発生した過酸化物ラジカルをトラップして不活性化するフェノール性水酸化基を有する化合物を配合する。

酸化ルテニウム配合電解質膜の電圧特性



無処理膜
比較例1(Pt触媒)
実施例1(RuO₂触媒)

【特許請求の範囲】

【請求項1】高分子電解質材料中に電池反応により発生する過酸化物を接触分解する触媒能を有する遷移金属酸化物を分散配合するか、過酸化物の分解を抑制する過酸化物安定剤を分散配合するか、フェノール性水酸基を有する化合物を分散配合するか、もしくはフェノール性水酸基を電解質高分子化学結合により導入するかの少なくともいずれかの手段が取られていることを特徴とする高耐久性固体高分子電解質。

【請求項2】前記遷移金属酸化物は、酸化マンガン、酸化ルテニウム、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化クロム、酸化イリジウム、酸化鉛より選ばれた1種または2種以上のものからなることを特徴とする請求項1に記載の高耐久性固体高分子電解質。

【請求項3】前記過酸化物安定剤が、スズの化合物であることを特徴とする請求項1に記載の高耐久性固体高分子電解質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高耐久性固体高分子電解質に関し、さらに詳しくは、高分子電解質型燃料電池や水電解セルなどの固体高分子電解質膜などに好適に用いられる耐酸化性に優れた高耐久性固体高分子電解質に関するものである。

【0002】

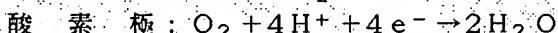
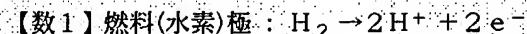
【従来の技術】固体高分子電解質は、高分子鎖中にスルホン酸基やカルボン酸基等の電解質基を有する固体高分子材料であり、特定のイオンと強固に結合したり、陽イオン又は陰イオンを選択的に透過する性質を有していることから、粒子、繊維、あるいは膜状に成形し、電気透析、拡散透析、電池隔膜等、各種の用途に利用されているものである。

【0003】そうした中で、例えば高分子電解質型燃料電池や水電解セルでは高分子電解質膜として利用される。この場合、高分子電解質型燃料電池は、プロトン伝導性的固体高分子電解質膜の両面に一対の電極を設け、純水素あるいは改質水素ガスを燃料ガスとして一方の電極(燃料極)へ供給し、酸素ガスあるいは空気を酸化剤として異なる電極(空気極)へ供給し、起電力を得るものである。また、水電解は、固体高分子電解質膜を用いて水を電気分解することにより水素と酸素を製造するものである。

【0004】ところでこれらの高分子電解質型燃料電池や水電解セルにおいては、電池反応によって固体高分子電解質膜と電極の界面に形成された触媒層において過酸化物が生成し、生成した過酸化物が拡散しながら過酸化物ラジカルとなって電解質を劣化させる。例えば、燃料電池では燃料極で燃料の酸化、酸素極で酸素の還元が行われるが、水素を燃料とし、酸性の電解質を用いる場合の理想的な反応式は、次の数1に示したように表され

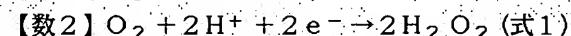
る。

【0005】



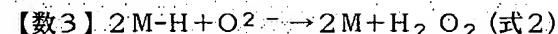
【0006】しかしながら、実際の燃料電池ではこれらの主反応の他に副反応が起こる。その代表的なものが過酸化水素(H_2O_2)の生成である。その生成のメカニズムについては必ずしも完全に理解されているわけではないが、考えられるメカニズムは次のようにある。すなわち、過酸化水素の生成は水素極、酸素極どちらの極でも起こりうるものであるが、例えば、酸素極では、酸素の不完全還元反応により次の数2に示した式1によって過酸化水素が生じると考えられる。

【0007】



【0008】また、水素極では、ガス中に不純物としてあるいは意図的に混ぜることによって入っている酸素、もしくは酸素極で電解質にとけ込み水素極に拡散してきた酸素が反応に関与すると考えられ、その反応式は上述の式1と同一か、もしくは次の数3に示した式2で表さると考えられる。

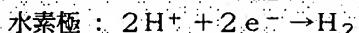
【0009】



【0010】ここにMは、水素極に用いられている触媒金属を示し、M-Hはその触媒金属に水素が吸着した状態を示す。通常触媒金属には白金(Pt)等の貴金属が用いられる。

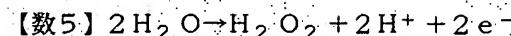
【0011】一方、水電解ではそれぞれ、主反応としては燃料電池反応の逆反応が起こる。その反応式は、次の数4に示したように表される。

【0012】



【0013】しかしながら、ここでも同様に過酸化水素(H_2O_2)を生成する副反応が起こりうる。そのメカニズムは完全に理解されているわけではないが、そのメカニズムは次のようにある。すなわち、酸素極においては次の数5に示した水の不完全酸化反応が起こり、水素極では、酸素極で発生した酸素が拡散もしくは対流により水素極側に運ばれ、前述した式1もしくは式2の反応で過酸化水素が発生すると考えられる。

【0014】



【0015】そして、これらの電極上で発生した過酸化水素は、電極から拡散等のため離れ、電解質中に移動する。この過酸化水素は酸化力の強い物質で、電解質を構成する多くの有機物を酸化する。その詳しいメカニズムは必ずしも明らかになっていないが、多くの場合、過酸化水素がラジカル化し、生成した過酸化水素ラジカルが酸化反応の直接の反応物質になっていると考えられる。

すなわち、次の数6のような反応で発生したラジカルが、電解質の有機物から水素を引き抜いたり、他の結合を切断すると考えられる。ラジカル化する原因は、必ずしも明らかでないが、重金属イオンとの接触が触媒作用を有していると考えられている。このほか、熱、光等でもラジカル化すると考えられる。

【0016】

【数6】 $H_2O_2 \rightarrow 2 \cdot OH$ もしくは



【0017】このような技術的背景にあって、高分子電解質型の燃料電池が初めて実用化されたのは、アメリカのジェミニ宇宙飛行船にそれが電源として採用された時である。このときはスチレン-ジビニルベンゼン重合体をスルホン化した膜が電解質として用いられた。しかし、性能が長時間維持できず、その原因として電解質膜の酸化劣化が上げられた。その後、パーカルオロスルホン酸ポリマー(商品名デュポン社Nafion)がこれに変わって用いられるようになった。これは、炭化水素の水素をすべてフッ素に置換したパーカルオロ型のポリマーであり、多くの化学物質に対して、反応性が極めて乏しく、過酸化水素に対してもほとんど酸化を受けないという特徴を有し、燃料電池に用いたときの性能は長期間維持されるものであった。

【0018】一方、この全フッ素系のパーカルオロスルホン酸ポリマーに対する材料も種々検討されており、例えば、フッ素系電解質以外の高分子電解質の検討例としては、スイス特許App 1,02,636/93-6の、スルホン酸基を導入した架橋型ポリスチレングラフト樹脂膜や、特開平10-45913号公報のスルホン酸基を導入したポリエーテルスルホン樹脂膜等がある。また例えば、特開平9-102322号公報には、炭化フッ素系ビニルモノマと炭化水素系ビニルモノマとの共重合によって作られた主鎖と、スルホン酸基を有する炭化水素系側鎖とから構成される、スルホン酸型ポリスチレン-グラフト-エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)膜が提案されている。

【0019】さらに、米国特許第4,012,303号及び米国特許第4,605,685号には、炭化フッ素系ビニルモノマと炭化水素系ビニルモノマとの共重合によって作られた膜に、 α , β , β -トリフルオロスチレンをグラフト重合させ、これにスルホン酸基を導入して固体高分子電解質膜とした、スルホン酸型ポリ(トリフルオロスチレン)-グラフト-ETFE膜が提案されている。これは、前記のスルホン酸基を導入したポリスチレン側鎖部の化学的安定性が十分ではないとの認識を前提に、スチレンの代わりに、スチレンをフッ素化した α , β , β -トリフルオロスチレンを用いたものである。

【0020】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述の

デュポン社のNafionで代表されるの全フッ素系のパーカルオロスルホン酸ポリマーは一般に極めて高価である。また、含水率が高い、機械的強度が低いなどの望ましくない特徴も有している。そしてその化学的不活性の故に、化学的修飾を受けにくいため、改良の余地がほとんどなかった。

【0021】一方、このパーカルオロスルホン酸ポリマー以外の電解質も、例えば 上述のスイス特許App

1,02,636/93-6の架橋型スルホン酸基導入型ポリスチレングラフト樹脂膜や特開平10-45913号公報に示されるスルホン酸基導入型ポリエーテルスルホン樹脂膜等の非フッ素系電解質膜は、ナフィオンに代表される全フッ素系電解質膜と比較すると、製造が容易で低コストという利点がある一方で、上述したように耐酸化性が低いという問題が残されていた。耐酸化性が低い理由は、非フッ素系化合物は一般にラジカルに対する耐久性が低く、炭化水素を骨格とするため、ラジカルによる劣化反応(過酸化物ラジカルによる酸化反応)を起こしやすいことに因る。

【0022】また、特開平9-102322号公報に開示されているスルホン酸型ポリスチレン-グラフト-ETFE膜は、安価であり、燃料電池用の固体高分子電解質膜として十分な強度を有し、しかもスルホン酸基導入量を増やすことによって導電率を向上させることが可能とされているが、炭化フッ素系ビニルモノマと炭化水素系ビニルモノマとの共重合によって作られた主鎖部分の耐酸化性は高い反面、スルホン酸基を導入した側鎖部分は、酸化劣化を受けやすい炭化水素系高分子であることから、これを燃料電池に用いた場合には、膜全体の耐酸化性が不十分であり、耐久性に乏しいという問題がある。

【0023】さらに、米国特許第4,012,303号等に開示されているスルホン酸型ポリ(トリフルオロスチレン)-グラフト-ETFE膜は、側鎖部分をフッ素系高分子で構成しているために、上述の問題を解決していると思われるが、側鎖部分の原料となる α , β , β -トリフルオロスチレンは、合成が困難であるため、燃料電池用の固体高分子電解質膜として応用することを考えた場合には、前述のナフィオンの場合と同様にコストの問題がある。また、 α , β , β -トリフルオロスチレンは劣化しやすいために取り扱いが困難で、重合反応性が低いという性質がある。そのため、グラフト側鎖として導入できる量が低く、得られる膜の導電率が低いという問題が残されている。

【0024】さらにまた、架橋型スルホン酸型ポリスチレン-グラフト膜の耐久性は、架橋を導入していないスルホン酸型ポリスチレン-グラフト膜と比較すると高いが、その理由は、物理的結合を増やすことによって、劣化によって生じた成分の脱離を防ぐものであり、高分子の耐久性そのものが改善されてはおらず、本質的改善とは言

えない。

【0025】また一方、炭化水素系のイオン交換膜が過酸化水素(H_2O_2)等の過酸化物ラジカルによって劣化することを抑制するため、例えば、特開平6-103992号公報には、電解質内に触媒金属を担持し、過酸化物を分解する技術も開示されている。しかし、この公報に記述されている触媒金属は、水素と酸素とを直接反応させることを目的としており、通常白金等の貴金属であり、コストが高くなる欠点を有する。またこれらの触媒金属は、電解質を劣化させる過酸化水素を分解する作用も有するが、また酸素と水素とが共存する環境下では、酸素と水素との直接反応により過酸化水素を生成する触媒作用も有しており、必ずしも電解質の劣化を効果的に抑制しないという問題がある。

【0026】その他に、例えば、J. Membrane Science, 56(1991)143では、ポリスチレン系の電解質に代え、メチルスチレン系の電解質を用いた試みが紹介されているが、効果は限定的であった。また、DOE Report FSEC-CR-857-95では、主鎖に芳香族系のポリマーを用い、これらをスルホン化した炭化水素系電解質膜が調べられている。これは主鎖が単鎖型のポリマーよりも高い耐酸化性を期待したものだが、それだけでは効果が充分でない。さらに、特開平07-050170号公報には、ポリオレフィンを主鎖とする高分子電解質の技術が開示されているが、耐久性は低かった。

【0027】そして、これらの従来技術では、電解質である高分子を立体障害的にアタックされにくい構造にしたり、化学結合を多くして高分子そのものがアタックに対して強い防御をするという考えに基づくものであるが、過酸化水素等から発生する酸化性ラジカルの酸化力は極めて強く、必ずしも電解質の劣化を効果的に抑制しないものであった。

【0028】本発明を解決しようとする課題は、高分子電解質型燃料電池や水電解装置などの固体高分子電解質として用いた時に、電池反応によって発生する過酸化水素(H_2O_2)のような過酸化物が生じても、それがラジカル化しなければ電解質膜を攻撃しないことに着目し、過酸化物に対する耐酸化性に優れた高耐久性固体高分子電解質を安価に提供することにある。

【0029】

【課題を解決するための手段】この課題を解決するために本発明の高耐久性固体高分子電解質は、請求項1に記載のように、高分子電解質材料中に電池反応により発生する過酸化物を接触分解する触媒能を有する遷移金属酸化物を分散配合するか、過酸化物の分解を抑制する過酸化物安定剤を分散配合するか、フェノール性水酸基を有する化合物を分散配合するか、もしくはフェノール性水酸基を電解質高分子化学結合により導入するかの少なくともいすれかの手段が取られていることを要旨とするものである。

【0030】この場合に固体高分子電解質材料は、電解質基と炭化水素部とを有するものであって、電解質基には、スルホン酸基、カルボン酸基等の電解質イオンを有する官能基を有する。さらに、炭化水素部を有する高分子化合物には、電解質基を導入することが可能な部分に対し、上述の電解質基が所定の導入率で導入されている。

【0031】炭化水素部を有する高分子化合物の具体例としては、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、直鎖型フェノールホルムアルデヒド樹脂、架橋型フェノールホルムアルデヒド樹脂、直鎖型ポリスチレン樹脂、架橋型ポリスチレン樹脂、直鎖型ポリ(トリフルオロスチレン)樹脂、架橋型(トリフルオロスチレン)樹脂、ポリ(2、3-ジフェニル-1、4-フェニレンオキシド)樹脂、ポリ(アリルエーテルケトン)樹脂、ポリ(アリレンエーテルスルホン)樹脂、ポリ(フェニルキノサンリン)樹脂、ポリ(ベンジルシラン)樹脂、ポリスチレン-グラフト-エチレンテトラフルオロエチレン樹脂、ポリスチレン-グラフト-ポリフッ化ビニリデン樹脂、ポリスチレン-グラフト-テトラフルオロエチレン樹脂等が一例として挙げられる。

【0032】中でも、ポリスチレン-グラフト-エチレンテトラフルオロエチレン樹脂に代表される、エチレンテトラフルオロスチレン樹脂を主鎖とし、電解質基を導入可能な炭化水素系高分子を側鎖とするエチレンテトラフルオロエチレン樹脂のグラフト共重合体、ポリエーテルスルホン樹脂及びポリエーテルエーテルケトン樹脂は、安価であり、薄膜化したときに十分な強度を有し、しかも電解質基の種類及び導入量を調節することにより導電率を容易に制御することができるので、炭化水素部を有する高分子化合物として特に好適である。

【0033】そしてこの高分子電解質に含まれる遷移金属酸化物は、請求項2に記載のように、過酸化水素(H_2O_2)のような過酸化物を接触分解する触媒活性を持ったものである。遷移金属が高分子電解質材料中に含まれることにより、電池反応により発生する H_2O_2 が水(H_2O)と酸素(O_2)とに分解され、過酸化水素のラジカル化による電解質の劣化が回避される。

【0034】この遷移金属酸化物としては、特に、酸化マンガン、酸化ルテニウム、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化クロム、酸化イリジウム、酸化鉛が好適で、この中でも酸化マンガン、酸化ルテニウムが最も好適である。酸化物は、含水物でもよく、結晶体でも非晶質体でもいい。遷移金属酸化物の分散法は、酸化物を高分子電解質の溶液に分散後、高分子電解質を固化させてもよいし、当該遷移金属を溶解性あるいは非溶解性の塩あるいは他の化合物の形で高分子電解質に含有させた後、加水分解、ゾルゲル反応、酸化還元反応、あるいは他の反応によって固体の酸化物の形にしても良い。

【0035】また、高分子電解質に含まれる過酸化物安定剤としては、スズ(Sn)の化合物が最も好適なものとし

て挙げられ、酸化物あるいは水酸化物並びにそれらの前駆体であることが望ましい。化合物は、含水物でもよく、結晶体でも非晶質体でもいい。スズの化合物の分散法は、酸化物を高分子電解質の溶液に分散後、高分子電解質を固化させてもよいし、当該化合物を溶解性あるいは非溶解性の塩あるいは他の化合物の形で高分子電解質に含有させた後、加水分解、ゾルゲル反応、酸化還元反応、あるいは他の反応によって不溶性の化合物の形にしても良い。

【0036】そして、このスズの化合物を高分子電解質中に分散配合することにより、電池反応により発生する過酸化水素(H_2O_2)のような過酸化物が安定化し、これにより、過酸化物がラジカル化して高分子電解質を分解するようなことが回避される。

【0037】さらに、高分子電解質に含まれるフェノール性水酸(OH)基を有する化合物としては、低分子の化合物でも良いが、蒸発等により電解質内から失われ易いため、高分子化合物であることが望ましい。そしてフェノール性OH基は、芳香族系化合物の芳香族環にハイドロキシ(OH)基が結合したものであって、一つの芳香環に結合したOH基の数は、1～3であることが望ましい。

【0038】また、フェノール性OH基を電解質高分子化学結合により導入する場合、フェノール性OH基が結合する芳香環は、高分子化合物の主鎖を構成する要素であっても、側鎖として主鎖に結合している要素であってもどちらでも良い。

【0039】そして、このフェノール性OH基を有する化合物もしくはフェノール性OH基が導入された電解質は、電池反応により過酸化水素が発生して、それがラジカル化することにより過酸化物のラジカルが生じても、その過酸化物のラジカルをトラップし、その過酸化物ラジカルが高分子電解質を分解するのを効果的に防止できることになる。

【0040】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施例について詳細に説明する。初めに、本発明の実施例1および実施例2は、高分子電解質材料中に遷移金属酸化物として酸化ルテニウム(RuO_2)、二酸化マンガン(MnO_2)を分散配合した例を示している。

【0041】(実施例1) 市販のスチレンジビニルベンゼンスルホン酸系のカチオン交換膜(厚さ $100\mu m$)を入手した。そして、この膜を塩化ルテニウム(含水)をエタノールに $0.1M$ になるよう溶解した溶液に3時間浸漬した。次いで、この膜を $90^\circ C$ の $1M$ 水酸化ナトリウム水溶液に30分浸漬し、さらに $0.01M$ 硫酸水溶液に室温で8時間浸漬して、不溶化したルテニウム酸化物が(RuO_2)が膜中に微粒子として分散する電解質膜を得た。

【0042】(比較例1) 実施例1と同一の膜を用い、この膜を塩化白金酸(含水)をエタノールに $0.1M$ になるよう溶解した溶液に3時間浸漬し、次いでこの膜を $90^\circ C$ の $1M$ 水酸化ナトリウム水溶液に30分浸漬し、さらに $0.01M$ 硫酸水溶液に室温で8時間浸漬することにより、白金(Pt)の微粒子を分散させた膜を得た。

【0043】次に、実施例1で得られた RuO_2 触媒分散膜、比較例1で得られたPt触媒分散膜、および無処理の膜(触媒なし)について耐酸化性の評価試験を行った。この試験は、 $100^\circ C$ の $3\% H_2O_2$ 水に塩化第二鉄(Fe^{2+}) $2ppm$ を添加した水溶液中にそれぞれの膜を浸漬し、10分経過後の膜の重量変化を測定することにより耐酸化性の評価を行うものである。その結果を次の表1に示す。表1において、重量維持率(%)は、浸漬10分経過後の膜の重量を浸漬前の重量で除した値×100(%)で示している。

【0044】

【表1】

耐酸化性試験結果

試料	実施例1 (RuO_2 触媒分散)	比較例1 (Pt触媒分散)	無処理膜 (触媒なし)
重量維持率 (%)	76%	35%	22%

【0045】その結果、表1に示されるように、無処理の膜で重量維持率が22%、比較例1の膜で35%と低い値であるのに対して、本実施例1の RuO_2 触媒分散膜の重量維持率は76%と高い値を示した。このことより非フッ素系の高分子電解質膜の耐酸化性向上に、遷移金属酸化物である RuO_2 触媒を電解質材料中に分散配合することが有効であることが明らかとなった。

【0046】また、実施例1の膜、比較例1の膜、および無処理の膜をそれぞれ電解質として、既知の方法により白金多孔体を電極とする水電解セルを組み、 $80^\circ C$ 水

中で $100mA/cm^2$ で水電解を行ったときの電圧の経時的变化を測定した。その結果を図1に示す。横軸に時間(h)を探り、縦軸に電圧(V)を探っている。

【0047】その結果、図1に示されるように、無処理の膜および比較例1の膜の場合には電解開始直後から電圧の上昇が認められ、 100 時間経過した時点では電圧の顕著な上昇が認められたのに対して、本実施例1の膜では電圧の上昇がほとんど認められなかった。このことより無処理膜や比較例1の膜では電池反応により電解質の劣化が生じているのに、本実施例1の電解質膜は RuO_2

触媒の配合により膜の劣化が抑制されることが明らかとなった。

【0048】(実施例2)スルホン化ポリエーテルエーテルケトンのジメチルホルムアミドの溶液を調製し、これに固体分の0.5wt%の二酸化マンガンを配合し、均一な溶液になるよう攪拌後、キャスト法により二酸化マンガン(MnO_2)が膜中に微粒子として分散する膜(厚さ50 μm)を得た。

【0049】(比較例2)実施例2と同様な方法で、スルホン化ポリエーテルエーテルケトンのジメチルホルムアミドの溶液に0.5wt%の白金黒の微粒子を分散させ

た膜を得た。

【0050】次に、実施例2で得られた MnO_2 触媒分散膜、比較例2で得られた白金黒分散膜、および無処理の膜をそれぞれ電解質として、既知の方法により高分子電解質膜燃料電池を作製した。そして、加温した1.5気圧の純水素および加温した1.5気圧の純酸素を作用ガスとして、80°Cの作動温度で500時間開路状態で保持した。そして、500時間開路保持前後の燃料電池の内部抵抗を測定した。その結果を次の表2に示す。

【0051】

【表2】

内部抵抗の測定結果

試料	実施例2 (MnO_2 触媒分散)	比較例2 (白金黒分散)	無処理膜 (触媒なし)
試験前 ($m\Omega cm^2$)	51	48	52
試験後 ($m\Omega cm^2$)	54	96	106

【0052】その結果、表2に示されるように、無処理膜および比較例2の膜の場合には、電池の内部抵抗が大幅に上昇したのに対して、本実施例2の場合には、電池の内部抵抗の上昇はほとんど認められなかった。このことより、無処理膜や比較例2の膜では電池反応により電解質の劣化が生じているのに、本実施例2の電解質膜は、 MnO_2 触媒の配合により膜の劣化が抑制されることが明らかとなった。

【0053】そして上記実施例1および2については、高分子電解質に酸化ルテニウム(RuO_2)や二酸化マンガン(MnO_2)等の遷移金属酸化物を分散させることにより、電池反応により発生した過酸化水素(H_2O_2)などの過酸化物が速やかに分解して水(H_2O)と酸素(O_2)になり、これにより過酸化物がラジカル化することが阻止され、電解質膜の損壊も生じないことから、電池反応における電解質膜の内部抵抗の上昇もなく、安定して高い電気出力が得られたものである。

【0054】そして、実際に自動車用の動力源として耐久試験において、従来のスチレン系の電解質膜を使用した燃料電池では100時間の耐用時間であったものが、これに遷移金属酸化物を配合した高分子電解質膜を使用すると2000時間にまで耐用時間が延びるという結果も得られている。これは自動車の走行距離にして数万km～10万kmに相当するものである。

【0055】次に、本発明の実施例3および実施例4は、高分子電解質材料中にスズ酸化物(第一酸化スズ SnO 、第二酸化スズ SnO_2)を分散配合した例を示している。

【0056】(実施例3)入手した市販のスチレンジビ

ニルベンゼンスルホン酸系のカチオン交換膜(厚さ1.0 μm)を塩化スズ($SnCl_2$)の0.1M水溶液に3時間浸漬し、次いでこの膜を90°Cの1M水酸化ナトリウム水溶液に30分浸漬し、さらに0.01M硫酸水溶液に室温で8時間浸漬して、加水分解により不溶化したスズ酸化物(第一酸化スズ SnO)が膜中に微粒子として分散する電解質膜を得た。

【0057】次に、実施例3で得られた SnO 分散膜、および無処理の膜を100°Cの3%過酸化水素(H_2O_2)水に塩化第二鉄(Fe^{2+})2ppmを添加した水溶液中にそれぞれ浸漬し、10分経過後の膜の重量変化を測定することにより耐酸化性の評価を行った。その結果を次の表3に示す。表3において、重量維持率(%)は、浸漬10分経過後の膜の重量を浸漬前の重量で除した値×100%で示している。

【0058】

【表3】

耐酸化性試験結果

試料	実施例3 (SnO 分散)	無処理膜
重量維持率 (%)	65%	22%

【0059】その結果、表3に示されるように、無処理の膜で重量維持率が22%と低い値であるのに対して、本実施例3の SnO 分散膜の重量維持率は65%と高い値を示した。このことより非フッ素系の高分子電解質膜の耐酸化性向上に、スズ酸化物を電解質材料中に分散配合

することが有効であることが明らかとなった。

【0060】(実施例4)スルホン化ポリエーテルエーテルケトンのジメチルホルムアミドの溶液に固形分の0.5wt%の第二酸化スズ(SnO_2)を配合し、均一な溶液になるよう攪拌後、キャスト法により酸化スズ(SnO_2)が膜中に微粒子として分散する膜(厚さ $50\mu\text{m}$)を得た。

【0061】そして、実施例4で得られた SnO_2 分散膜、および無処理の膜をそれぞれ電解質として、高分子電解質膜燃料電池を作製した。そして、加湿した1.5気圧の純水素および加湿した1.5気圧の純酸素を作用ガスとして、80°Cの作動温度で500時間開路状態で保持した。その500時間開路保持中の燃料電池の内部抵抗の変化を図2に示すと共に、処理前後の内部抵抗の値を次の表4に示す。

【0062】

【表4】

内部抵抗の測定結果

試料	実施例4 (SnO_2 分散)	無処理膜
試験前 ($\text{m}\Omega\text{ cm}^2$)	5.1	5.2
試験後 ($\text{m}\Omega\text{ cm}^2$)	5.6	10.6

【0063】その結果、図2の経時変化のグラフおよび表4のデータに示されるように、無処理膜の場合には、電池の内部抵抗が大幅に上昇したのに対して、本実施例4の場合には、電池の内部抵抗の上昇はほとんど認められなかつた。このことより、無処理膜では、電池反応により電解質の劣化が生じているのに、本実施例4の電解質膜は、 SnO_2 の配合により膜の劣化が抑制されることが明らかとなつた。

【0064】上記実施例3および4については、高分子電解質にスズ酸化物(第一酸化スズ SnO 、第二酸化スズ SnO_2)を分散させることにより、電池反応により発生した過酸化水素(H_2O_2)などの過酸化物が安定化してラジカル化が阻止され、これにより電解質膜の過酸化物ラジカルによる損壊(攻撃)が阻止され、電池反応における電解質膜の内部抵抗の上昇もなく、安定して高い電気出力が得られたものである。

【0065】そしてさらに、本発明の実施例5および実施例6は、高分子電解質材料中にフェノール性OH基を有する化合物を分配配合するか、もしくはフェノール性OH基を電解質高分子化学結合により導入した例を示している。

【0066】(実施例5)入手した市販のスチレンジビニルベンゼンスルホン酸系のカチオン交換膜(厚さ1

$00\mu\text{m}$)をパラ-t-ブチルフェノールの1%メタノール溶液に1時間浸漬し、これを引き続きホルムアルデヒドの3%溶液に30分浸漬した後、室温で乾燥した。そしてさらに、80°Cの電気炉に8時間放置した後、メタノールで洗浄し、これによりスチレンジビニルベンゼンスルホン酸系のカチオン交換膜内に、パラタートブチルフェノールとホルムアルデヒドが重縮合したフェノール樹脂を乾燥重量で0.95%配合した電解質膜を得た。

【0067】次に、実施例5で得られたフェノール性OH基導入膜、および無処理の膜を100°Cの3%過酸化水素(H_2O_2)水に塩化第二鉄(Fe^{2+})2ppmを添加した水溶液中にそれぞれ浸漬し、10分経過後の膜の重量変化を測定することにより耐酸化性の評価を行つた。その結果を次の表5に示す。表5において、重量維持率(%)は、浸漬10分経過後の膜の重量を浸漬前の重量で除した値×100%で示している。

【0068】

【表5】

耐酸化性試験結果

試料	実施例5 (フェノール性OH基)	無処理膜
重量維持率 (%)	5.5%	2.2%

【0069】その結果、表5に示されるように、無処理の膜で重量維持率が2.2%と低い値であるのに対して、本実施例5のフェノール性OH基導入膜の重量維持率は、5.5%と高い値を示した。このことより非フッ素系の高分子電解質膜の耐酸化性向上にフェノール性OH基を電解質材料中に導入することが有効であることが明らかとなつた。

【0070】(実施例6)スルホン化ポリエーテルエーテルケトンのジメチルホルムアミドの溶液に、群栄化学工業(株)製のアルキルフェノール樹脂(商品名:PS2851)をスルホン化ポリエーテルエーテルケトンの乾燥重量当たり1%の配合割合で混合した。そして、均一な溶液になるよう攪拌した後、キャスト法によりフェノール樹脂が配合された電解質膜(厚さ $50\mu\text{m}$)を得た。

【0071】そして、実施例6で得られたフェノール性OH基を有する化合物が配合された膜、および無処理の膜をそれぞれ電解質として、高分子電解質膜燃料電池を作製した。そして、加湿した1.5気圧の純水素および加湿した1.5気圧の純酸素を作用ガスとして、80°Cの作動温度で500時間開路状態で保持した。その500時間開路保持中の燃料電池の内部抵抗の変化を図3示すと共に、処理前後の内部抵抗の値を次の表6に示す。

【0072】

【表6】

内部抵抗の測定結果

試料	実施例6 (フェノール性OH基)	無処理膜
試験前 (mΩ cm ²)	5.8	5.2
試験後 (mΩ cm ²)	6.0	10.6

【0073】その結果、図3の経時変化のグラフおよび表6のデータに示されるように、無処理膜の場合には、電池の内部抵抗が大幅に上昇したのに対して、本実施例6の場合には、電池の内部抵抗の上昇はほとんど認められなかつた。このことより、無処理膜では電池反応により電解質の劣化が生じているのに、本実施例6の電解質膜は、フェノール性OH基を有する高分子化合物の配合により膜の劣化が抑制されることが明らかとなつた。

【0074】上記実施例5および6については、高分子電解質にフェノール性OH基を有する化合物を配合することにより、あるいはフェノール性OH基を化合結合により導入することにより、電池反応により発生した過酸化水素(H₂O₂)などの過酸化物がラジカル化しても、これがフェノール性OH基によりトラップされ、これにより電解質膜の過酸化物ラジカルによる損壊(攻撃)が阻止され、電池反応における電解質膜の内部抵抗の上昇もなく、安定して高い電気出力が得られたものである。

【0075】そして本発明は、上記実施例に何ら限定されものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能であることは勿論である。例えば、上記実施例で用いた電解質膜は、スチレンジビニルベンゼンスルホン酸系、およびスルホン化ポリエーテルエーテルケトン/ジメチルホルムアミドのものであったが、それ以外の従来から知られている、あるいは今後新規に開発される各種の電解質材料にも適用できるものである。

【0076】また、電解質膜に分散配合される遷移金属酸化物も、過酸化水素(H₂O₂)のような過酸化物を接触分解する触媒活性を持ったものとして、上記実施例のRuO₂やMnO₂以外の各種の遷移金属酸化物が適用されるることは言うまでもない。

【0077】さらに、電解質膜に分散配合される過酸化物安定剤も、実施例の第一酸化スズ(SnO)や、第二酸化スズ(SnO₂)のみでなく、その水酸化物のほか、電池反応により発生する過酸化物を安定に保ち、そのラジカル化を阻止するものであれば、各種の安定剤が本発明の趣旨

に沿つて適用されるものである。

【0078】さらにまた、電解質膜にフェノール性OH基を有する化合物を配合し、もしくはフェノール性OH基を化学結合により電解質中に導入することも、例えば、上記実施例のものに限らず、各種のフェノール性高分子材料が適用されることは勿論で、要するに、過酸化物がラジカル化したものトラップするためにOH基を有している化合物を導入することは本発明の趣旨に沿うものである。

【0079】

【発明の効果】本発明の高耐久性固体高分子電解質によれば、請求項1～3に記載のように、燃料電池や水電解などの電池反応により発生する過酸化水素(H₂O₂)のような過酸化物が、その電解質に分散配合される遷移金属酸化物によって接触分解され、あるいはスズ化合物のような過酸化物安定剤によってそのラジカル化が阻止され、あるいはフェノール性OH基の導入等によって無害化されるものであるから電解質そのものの劣化が回避され、恒久的使用が可能となるものである。

【0080】そして、このように電池反応により発生する過酸化物に対する耐酸化性が著しく向上するものであるから、高価なフッ素系のパーカルオロスルホン酸電解質膜を使用しなくとも、比較的安価なポリスチレン系、ポリエーテル系、その他の非フッ素系電解質膜、あるいは各種の炭化水素系電解質膜に適用することは極めて有効である。しかも、電解質に配合される物質が、遷移金属の酸化物であることから、従来一般的に水素と酸素との反応触媒として用いられてきた白金(Pt)触媒のような高価な触媒を用いる必要はなく、その経済的高価は大きい。

【0081】したがつて、この電解質を宇宙用や軍用の燃料電池等の特殊な用途に限らず、例えば、自動車用の低公害動力源としての燃料電池等の民生用への適用も大いに期待されるものである。

【図面の簡単な説明】

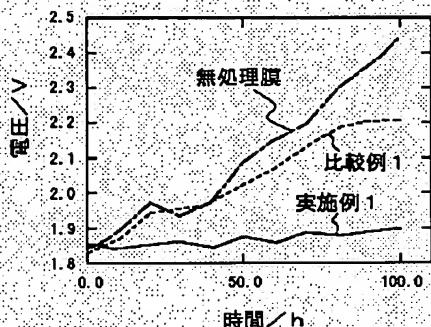
【図1】本発明の第一実施例に係る遷移金属酸化物配合の高分子電解質膜を使った水電解セルの電圧の経時的变化を比較例との対比において示した図である。

【図2】本発明の第二実施例に係るスズ化合物配合の高分子電解質膜を使った燃料電池セルの電圧の経時的变化を比較例との対比において示した図である。

【図3】本発明の第三実施例に係るフェノール性水酸(OH)基導入の高分子電解質膜を使った燃料電池セルの電圧の経時的变化を比較例との対比において示した図である。

【図1】

酸化ルテニウム配合電解質膜の電圧特性



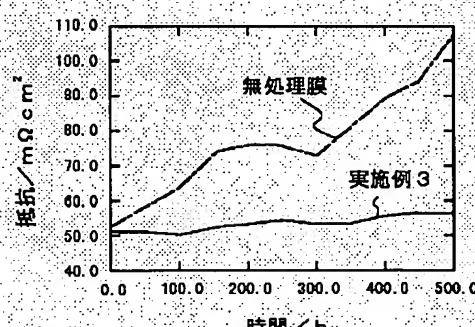
無処理膜

比較例 1 (Pt触媒)

実施例 1 (RuO₂触媒)

【図2】

酸化スズ配合電解質膜使用の電池抵抗特性



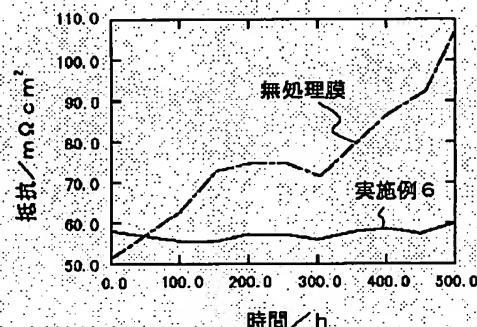
無処理膜

実施例 3

(酸化スズ)

【図3】

フェノール(OH)基導入電解質膜使用の電池抵抗特性



無処理膜

実施例 6

(フェノールOH基)

フロントページの続き

(72)発明者 川角 昌弥

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番

地の1 株式会社豊田中央研究所内

Fターム(参考) 5H026 AA06 EE11 EE12 EE18